

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—58026

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 63/16  
63/52  
63/68

識別記号

庁内整理番号  
6537—4 J  
6537—4 J  
6537—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月3日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ スルホン酸塩基を含有するポリエステル<sup>①</sup>の製造法

⑮ 特 願 昭57—169085  
⑯ 出 願 昭57(1982)9月27日  
⑰ 発 明 者 佐藤哲郎

茨木市西田中町9—8

⑱ 発 明 者 山本敏夫  
吹田市山田上290—1—914  
⑲ 出 願 人 日本合成化学工業株式会社  
大阪市北区野崎町9番6号

明 細 書

1. 発明の名称

スルホン酸塩基を含有するポリエステルの製造法

2. 特許請求の範囲

不飽和多価アルコールの不飽和結合に酸性亜硫酸塩を付加したスルホン化多価アルコールと多塩基酸を反応させるか、不飽和多価アルコールと多塩基酸を反応させて得られる不飽和ポリエステルの不飽和結合に酸性亜硫酸塩を付加させることを特徴とするスルホン酸塩基を含有するポリエステルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

ポリエステル中にスルホン酸塩基を導入する試みは、顔料や磁性体の分散性に優れたバインダー、アニオン官能型樹脂等への新規用途が期待されると共に、スルホン酸塩基の導入量を比較的多くすることによりポリエステル樹脂の水溶性化を可能ならしめ繊維糊剤、紙加工、塗料、

接着剤等の分野への応用がより拡大されることから古くから研究が行われている。

従来ポリエステル中へスルホン酸塩基を導入する方法としてはスルホン酸塩基含有化合物を縮重合する方法が最も周知であり該方法は例えばスルホン酸塩基含有化合物、代表的には5—ソジウムスルホイソフタル酸とイソフタル酸等のジカルボン酸、ジエチレングリコール等の多価アルコールを縮合させるものである。得られる水溶性ポリエステルは繊維用糊剤、紙サイジング剤等に有用である。

しかしながら、5—ソジウムスルホイソフタル酸は高価な化合物であるという問題があり、工業的方法においてはより安価な原料を用いることによってポリエステル中にスルホン酸塩基が導入出来ればそれだけ有利であることは言うまでもない。

しかるに本発明者等はかかる問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、不飽和多価アルコールの不飽和結合に酸性亜硫酸塩を付加したスル

ホソ化多価アルコールと多塩基酸を反応させるか、不飽和多価アルコールと多塩基酸を反応させて得られる不飽和ポリエステルの不飽和結合に酸性亜硫酸塩を付加させる場合、スルホン酸塩基の導入が効率良く行われ、水溶性ポリエステルが容易に製造出来ることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明で使用する酸性亜硫酸塩は工業的に容易に入手し得る安価な化合物であるので、かかる原料を用いてポリエステル中へスルホン酸塩基を導入する本発明の方法は産業上極めて有用である。

本発明においては、不飽和多価アルコールに酸性亜硫酸塩を反応させて、該アルコール中の不飽和結合に酸性亜硫酸塩を付加させたスルホン化多価アルコールと多塩基酸を重合する方法、不飽和多価アルコールと多塩基酸とを重合して得られる不飽和ポリエステルに酸性亜硫酸塩を反応させて不飽和結合に酸性亜硫酸塩を付加させる方法のいずれも実施出来るが、前者

る。

後者の方法ではまず不飽和ポリエステルの調製に当っては多塩基酸1モルに対して不飽和多価アルコール及び飽和アルコールを1.5～2モル程度の割合で触媒、安定剤と共に攪拌機、全縮器、分縮器及びトルクメーターの付設された反応缶に仕込み温度230～270℃にて縮合反応を行なう。

次に該不飽和ポリエステルと酸性亜硫酸塩を反応させて、ポリエステル中の不飽和結合に酸性亜硫酸塩を付加させる。

反応は不飽和ポリエステルのベンゼンに溶解し酸化鉄の存在下、酸性亜硫酸ナトリウムを不飽和基の10モル%～200モル%の割合で混合し、60℃～沸点下で加熱する。約30分～3時間後、過剰の酸性亜硫酸ナトリウムを水酸化ナトリウムで中和して反応を終了する。

前記のいずれの方法においても、ポリエステル中の不飽和結合を構成する成分として不飽和多価アルコールを要件とすることが必須であり、

の方法がポリエステルの安定性の面で実用的である。

前者の方法においてはまず不飽和多価アルコールと酸性亜硫酸塩を付加反応させてスルホン化多価アルコールを調製する。両者の反応は例えば2-ブテン-1,4-ジオールと亜硫酸水素ナトリウムを酸化鉄の存在下に70℃程度に加熱することによって行われる。

次に該スルホン化多価アルコールと多塩基酸を縮合させてポリエステルの得る。この反応は通常のポリエステルの反応と同様な条件で行われるので特別の操作は必要でない。すなわち多価アルコールと多塩基酸をジブチルチンオキシド、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛等のエステル化触媒の存在下、170～280℃の温度でエステル化反応したのち、縮合触媒の存在下に0.5～1.0 mmHgの真空下で温度240～280℃で縮合反応をする。縮合触媒としては酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン、テトラブチルチタネート、ジブチルチンオキサライド等が挙げられ

これに代えて不飽和多塩基酸を用いると重合時にゲル化の恐れがある。

本発明で使用する不飽和多価アルコールとしては3-ブテン-1,2-ジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキセン-2,5-ジオール等のオレフィン系グリコール、1,5-ヘキサジエン-3,4-ジオール、2,6-オクタジエン-4,5-ジオール等のジオレフィン系グリコールが挙げられる。

上記以外に併用されるアルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、ペンタエリスリトール等が例示される。

多塩基酸としては例えばシュウ酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,3-シクロヘキサジカル

ボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサタンジカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、1,4-ナフタール酸、ジフェニン酸、4,4'-オキシ安息香酸、ジグリコール酸、チオジプロピオン、4,4'-スルホニルジ安息香酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸等の飽和カルボン酸が挙げられる。

必要であればマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸を併用しても良い。

前記したカルボン酸は低級アルキルエステルあるいは酸クロライド等の形状であっても良い。酸性亜硫酸塩としては酸性亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸カリウム等が実用的に用いられる。

かくして得られるポリエステルは繊維用糊剤、紙加工剤、繊維加工剤、接着剤、塗料、水溶性フィルム、繊維、顔料や磁性体の分散性に優れたバインダー、アニオン官能型樹脂等として有用である。

った。

#### 実施例 2

攪拌機、精留塔、窒素導入管、真空装置を付した500ml容反応缶にテレフタル酸0.42モル、イソフタル酸0.43モル、アジピン酸0.15モル、エチレングリコール0.73モル、ネオペンチルグリコール0.75モル、2-ソジオスルホ-1,4-ブタンジオール0.02モル及びジブチルチンオキサイド0.1部を仕込み攪拌下に140~220℃でエステルを行った後、リン酸0.05部、三酸化アンチモン0.1部を添加し0.5~1.0mmHgの真空下で重縮合を行って極限粘度0.38のポリエステルを製造した。

該ポリエステル20gを攪拌下に80mlの温水(80℃)に添加したところ、3分後には透明な水溶液が得られた。

尚、対照例として2-ソジオスルホ-1,4-ブタンジオールの使用を省略した以外は実施例2と同一の方法で得たポリエステルについて同様のテストを行ったところ膨潤すらおこらな

次に実例を挙げて本発明の方法を更に具体的に説明する。

#### 実施例 1

攪拌機、精留塔、窒素導入管、真空装置を付した500ml容反応缶にテレフタル酸0.5モル、イソフタル酸0.4モル、アジピン酸0.1モル、エチレングリコール0.45モル、ジエチレングリコール1.0モル、2-ソジオスルホ-1,4-ブタンジオール0.15モル及びジブチルチンオキサイド0.1部を仕込み攪拌下に140~220℃でエステルを行った後、リン酸0.05部、三酸化アンチモン0.1部を添加し0.5~1.0mmHgの真空下250℃で重縮合を行って極限粘度0.58のポリエステルを製造した。該ポリエステル20gを攪拌下に80mlの温水(80℃)に添加したところ、3分後には透明な水溶液が得られた。

尚、対照例として2-ソジオスルホ-1,4-ブタンジオールの使用を省略した以外は実施例1と同一の方法で得たポリエステルについて同様のテストを行ったところ膨潤すらおこらな

った。

#### 実施例 3

実施例1における2-ソジオスルホ-1,4-ブタンジオールに代えて3-ソジオスルホ-1,2-ブタンジオールを用いた以外は該例と同一の方法を行ったところ、該例と同一の結果が得られた。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社

## 手 続 補 正 書 (自発)

昭和58年4月23日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第169085号

## 2. 発明の名称

スルホン酸塩基を含有するポリエステル<sup>の製造法</sup>

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市北区野崎町9番6号

名 称 (410) 日本合成化学工業株式会社

代表者 野 田 勝 哉

## 4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



不飽和結合に酸性亜硫酸ナトリウムを付加反応させた。反応終了後過剰の亜硫酸ナトリウムで中和し、芒硝を浮遊分離した後、ベンゼンを留出除去して、スルホン酸塩基含有<sup>も</sup>ポリエステルを得た。

該<sup>も</sup>ポリエステル実施例1で得られたポリエステル<sup>と</sup>も同様の性質を示した。

尚、2-ブテン-1,4-ジオールの代わりに無水マレイン酸を用いてポリエステルを製造しようとしたが、製造中に増粘が激しくなり、スルホン酸塩基含有ポリエステルを得ることはできなかった。」

以上

## 5. 内 容

明細書第10頁実施例3の後に次の文を追加する。

## 「実施例4

攪拌機、精留塔、窒素導入管、真空装置を付した500cc容反応缶にテレフタル酸0.5モル、イソフタル酸0.4モル、アジピン酸0.1モル、エチレングリコール0.75モル、ネオペンチルグリコール0.75モル、2-ブテン-1,4-ジオール0.015モル及びジブチルチンオキサイド0.1部を仕込み攪拌下に140~220℃でエステルを行った後、リン酸0.05部、三酸化アンチモン0.1部を添加し0.5~1.0mmHgの真空下で重縮合を行って極限粘度0.87のポリエステルを製造した。

得られた不飽和ポリエステルをベンゼンに溶解して濃度30重量%の溶液とし、さらにこの溶液に酸化鉄5g、酸性亜硫酸ナトリウム15gを加え、温度を60~80℃に保持して3時間攪拌して、2-ブテン-1,4-ジオール中の